Aus dem Institut für gerichtliche und soziale Medizin
an der Universität Berlin.
Leiter: Professor Dr. med. Müller-Heß.

# Über den Nachweis alter Blutspuren

**Inaugural-Dissertation**
zur
Erlangung der
medizinischen Doktorwürde
an der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

vorgelegt von

**Hans Wagner**
Groß-Steinheim am Main.

23. 7. 1939
~~15. Mai 1939.~~

Pilger-Druckerei G. m. b. H., Speyer a. Rh.

M 339

Gedruckt mit Genehmigung
der
Medizinischen Fakultät der Universität Berlin.

Dekan: Prof. Dr. med. Siebeck.
Referent: Prof. Dr. med. Müller-Heß.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

## Theoretischer Teil.

Die bei gewaltsamen Todesfällen notwendigen Spurenuntersuchungen erstrecken sich besonders auf die Feststellung des Vorhandenseins von Blut. Die verschiedensten Gegenstände können Flecken tragen, die auf Blut zu untersuchen sind. Die makroskopische Betrachtung läßt ältere Blutflecke oft nicht ohne weiteres als solche erkennen. Denn wenn solche Flecke eine braunrote Farbe angenommen haben, können sie mit Farbflecken oder mit Flecken von Tabak und Fruchtsäften verwechselt werden. An Metallinstrumenten sind es besonders Rostflecke, die zu Verwechslungen Anlaß geben. Dementsprechend sind eine große Anzahl von Methoden ausgearbeitet worden, um die Blutherkunft von Spuren, insbesondere auch von alten, nicht mehr auf den ersten Blick als Blut erscheinenden Spuren, nachzuweisen. Unter diesen Methoden hat in neuester Zeit besondere Beachtung das von N i p p e angegebene Verfahren des spektroskopischen Hämochromogennachweises mithilfe einer Resorcin-Pyridinschmelze gefunden. Das Verfahren empfahl sich besonders durch die gemeinsame Anwendung von zwei kräftigen Lösungsmitteln und die Vorschrift der Erwärmung. Es ließ sich hiernach eine besonders große Ausbeute an positiven Ergebnissen von dem genannten Verfahren erwarten. Demgemäß ist es zum Gegenstand der vorliegenden Arbeit gemacht worden, über die in ausgedehnten eignen Versuchsreihen erzielten Ergebnisse mit dem N i p p e'schen Verfahren zu berichten.

Zunächst soll eine systematische Übersicht gegeben werden über die zahlreichen zum Blutnachweis angegebenen Untersuchungsmethoden. Da gewöhnlich die Untersuchungen nicht am Tatort, sondern im Laboratorium auszuführen sind, bei auf dem Land vorkommenden Fällen meist sogar nach Versand mit der Post, so ist zuerst von dem Verfahren der Spurensicherung zu sprechen.

Die beschmutzten Gegenstände werden sorgfältig verpackt, kleinere Dinge in Schachteln oder weißem Aktenpapier. Axt oder Hammer bindet man zweckmäßig auf ein Brett. Kleidungsstücke sind nach dem Trocknen zu verschnüren, damit das Blut nicht abbröckelt. Trockene Spuren auf glatten Flächen (Wand, Fußboden) blättern leicht ab. Man kann sie sicherstellen, indem man ein mit reiner Gummilösung frisch bestrichenes Seidenpapier (evtl. Zigarettenpapier) auf die Spur drückt. Die Spur bleibt dann am Papier haften und kann mit ihm verwahrt werden. Tapeten sind breit

abzulösen, Holzteile abzumeißeln, Mauerkalk und Mörtel abzuschlagen. Erst in allerletzter Linie greift man zum Abschaben der Spur, da dabei erfahrungsgemäß ein Teil der Spur immer verloren geht.

Wir kommen nunmehr zum Blutnachweis. Er ist abhängig von der optischen Darstellung der Blutkörperchen oder der chemischen oder spektroskopischen Darstellung des Hämoglobins. Darauf wird weiter unten einzugehen sein. Zunächst sind die Vorproben auf Blut zu berücksichtigen, mit denen in erster Linie angestrebt wird, daß man blutverdächtige Flecke ausschließen kann.

Den Nachweis des Blutes könnte man nach seiner Zusammensetzung zu führen versuchen durch die Feststellung seines Gehaltes an Eiweiß und Eisen. Jedoch sind noch so zahlreiche andere Stoffe eiweiß- oder eisenhaltig, daß diese Bestimmung praktisch nicht in Frage kommt. Wichtiger und von größerer Bedeutung ist die katalytische Wirkung des Blutes. Auf ihr beruhen fast sämtliche Vorproben. Sie besteht darin, daß das Blut aus sauerstoffreichen Verbindungen molekularen Sauerstoff abspaltet und ihn bei Anwesenheit oxydabler Substanzen unter Auftreten charakteristischer Farberscheinungen auf diese überträgt. Die Ursache ist ungeklärt. Entweder ist es eine organische Verbindung oder ein Ferment im Blut, das diesen Vorgang bewirkt, vielleicht auch das Eisen, da nur Fehaltige Derivate des Blutes die Sauerstoffübertragung vermitteln. Nicht abhängig ist er jedenfalls vom Sauerstoffgehalt des Hämoglobins. Die katalytischen Reaktionen sind nicht charakteristisch für Blut allein, sondern sie beweisen nur die Anwesenheit von Oxydasen. Besonders kolloidale Flüssigkeiten bewirken das gleiche wie Blut. Bordas empfiehlt daher, die blutverdächtige Flüssigkeit erst zu kochen, da durch Erhitzen über 85° die Kolloidbeschaffenheit zerstört wird. Eine andere Möglichkeit, eventuell störende Begleitsubstanzen zu beseitigen, ohne den Blutfarbstoff dabei zu gefährden, ist folgende: Blutfleckenauszug mit 1/3 Volumen Eisessig aufnehmen und mit ebensoviel Äther ausschütteln. Den hämoglobinhaltigen Ätherauszug pipettiert man ab. Zur schnelleren Trennung der beiden Schichten können einige Tropfen Alkohol zugesetzt werden. Die in Äther gleichfalls löslichen organischen und anorganischen Substanzen werden durch Waschen des Äthers mit Wasser beseitigt.

Eine der bekanntesten und ältesten Vorproben ist die von Schönbein im Jahre 1863 angegebene Wasserstoffsuperoxydprobe. Blut beschleunigt hierbei die Zersetzung des $H_2O_2$ in $H_2O + O$. Man läßt einen Tropfen frischer, 3%iger $H_2O_2$-Lösung,

die man auch mit Perhydrittabletten herstellen kann, auf die verdächtige Stelle auftropfen. Frische Blutflecken schäumen auf. Je älter das Blut ist, umso langsamer geht der Vorgang. Zum Aufsuchen von Blutspuren an dunklen Kleidungsstücken und zum Nachweis von deren Ausdehnung leistet die Spray-Methode gute Dienste. Merkel empfiehlt sie auch für Guajak. Der Nachteil der $H_2O_2$-Probe besteht darin, daß der Blutfarbstoff durch das $H_2O_2$ zerstört werden kann.

Die Guajaktinkturprobe (Schönbein 1858) beruht auf folgendem: Der Sauerstoff des ozonisierten Terpentinöls wird durch das Blut auf den wirksamen Bestandteil des Guajakharzes, die farblose Guajakonsäure, übertragen. Dabei bildet sich das blaugefärbte Guajaksäureozonid. Der Fleck wird mit angefeuchtetem Fließpapier betupft. Dann wird auf die benetzte Stelle ein Tropfen Guajaktinktur und ein Tropfen altes Terpentinoel (oder $H_2O_2$) gebracht. Bei Anwesenheit von Blut tritt Blaufärbung ein. Spezifischer wird die Probe durch Verwendung des Pyridins als Lösungsmittel für das Harzpulver anstelle des Alkohols. Rost- und andere Eisensalze, Milch, Sperma, Schleim, Eiter zeigen dann keinen positiven Ausfall der Reaktion (Gerlach).

Als die empfindlichste und schärfste Vorprobe gilt die Benzidinprobe (O. und R. Adler 1904). Eine Messerspitze Benzidinum purissimum wird in absolutem Alkohol gelöst. Der Fleck wird mit feuchtem Fließpapier betupft, bis etwas Blut auf das Fließpapier übergegangen ist. Auf diese Stelle bringt man einige Tropfen der alkoholischen Benzidinlösung, sodann einige Tropfen Eisessig und einen Tropfen 3%iger $H_2O_2$-Lösung. Es tritt sofort eine Blaufärbung auch bei sehr geringer Blutmenge auf. Ihre Empfindlichkeit beträgt 1 : 400 000. Negativer Ausfall schließt das Vorhandensein von Blut mit großer Wahrscheinlichkeit aus. Was den positiven Ausfall der Probe anbelangt, so gibt es nur wenig Substanzen, die eine gleiche Reaktion hervorrufen. Zu ihnen gehören die Insektenexkremente, die auch schon äußerlich Blutspritzerchen vortäuschen können. Sie ergeben, auch wenn sie vollkommen blutfrei sind, stets eine positive Reaktion (Merkel). Nach Kulikowska hat Rost keinen Einfluß auf die Benzidinprobe.

Bei der Aloinprobe (Schaer) tritt anstelle des Guajakharzes das Burbados-Aloin, das bei Gegenwart von Blut eine rote Färbung hervorruft. Diese Probe bietet aber keinerlei Vorteile gegenüber der Guajakprobe.

Anstelle des in Lösung wenig haltbaren Benzidins kann man das Paraphenyldiaminchlorhydrat nehmen (Boas 1906). Ihre Empfindlichkeit ist aber geringer.

Bei der Meyer-Utz'schen Probe (1903) wird eine farblose alkalische Lösung von Phenolphthalein beim Zusammentreffen mit Blut in Gegenwart von $H_2O_2$ rot gefärbt. Dieses ist eine Oxydation des farblosen in das rote Phenolphthalein. Nach Fleig wird die Probe empfindlicher, wenn man statt des Phenolphthaleins Fluoreszein nimmt. Bei Gegenwart von Blut und $H_2O_2$ tritt eine Fluoreszenzerscheinung auf.

Locard und vor allem Medinger halten die Leukomalachitgrünprobe für die empfindlichste und spezifischste Vorprobe. In Eisessig gelöste Leukomalachitgrünbase und 1%ige essigsaure $H_2O_2$-Lösung läßt man auf das blutverdächtige Material einwirken. Bei Anwesenheit von Blut tritt intensive Grünfärbung auf. Nach Medinger übertrifft diese Vorprobe alle anderen an Spezifität, Empfindlichkeit und Einfachheit, sowie Haltbarkeit des Reagens. Sie gelingt auch mit sehr alten Flecken, mit faulendem und fast vollständig verkohltem Blut. Keine andere physiologische Flüssigkeit gibt mit dem Reagens eine positive Reaktion, auch nicht Pflanzensäfte. Von den anorganischen Substanzen, von denen man eine positive Reaktion hätte erwarten können, waren nur positiv Braunstein, Bleisuperoxyd und Mennige.

De Laet gibt folgende Pyramidonreaktion an: in ein Reagensglas bringt man, ohne zu mischen, zwei Tropfen Eisessig, zwei Tropfen frische $H_2O_2$-Lösung, drei Tropfen einer 10%igen Pyramidonlösung. Der Stoff mit dem Fleck wird so in das Glas getaucht, daß der Fleck in der Pyramidonlösung ist, das untere Drittel des Stoffes im Eisessig. Bei positiver Reaktion gehen blaue Streifen vom Fleck in die Flüssigkeit. Nach einigen Stunden nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an. Die Reaktion ist mit Eiter, Speichel, Gelbei negativ.

Das Fuld'sche Reagens Rhodamin (Fuld 1887) steht dem Phenolphthalein chemisch nahe. Nach Alke ergibt sich bei Anwesenheit von Blut noch in einer Verdünnung 1 : 100 000 eine rote Farbe. Da sie außer bei Blut auch bei Gummiarabikum, ungekochten Kartoffeln sowie mehreren Fruchtsäften einen positiven Ausfall gibt, ist sie auch nicht spezifisch.

Eine besondere Berücksichtigung nach den Vorproben bedürfen noch Methoden, die darauf ausgehen, zunächst unabhängig von der Frage des positiven Blutnachweises, das Alter der Blutflecken nach ihrer optischen Beschaffenheit oder nach ihrer Löslichkeit festzulegen. Die Zeitdauer, in der die Blutflecken ihre Farbe ändern, hängt von den verschiedensten Umständen ab: von der Beschaffenheit des Unter-

grundes, von der Aufbewahrung des Gegenstandes, von der Belichtung und von Witterungseinflüssen. Man hat versucht, aus dem Farbton oder aus dem Verhalten der Löslichkeit auf das Alter der Blutflecke zu schließen. Die Methoden, die für diese Blutaltersbestimmung zur Verfügung stehen, sind in ihrer Auswahl beschränkt und bauen sich alle auf den gleichen Prinzipien auf, nämlich auf den Abbau des roten Blutfarbstoffs und die damit verbundene Farbänderung und auf die Abnahme der Löslichkeit mit zunehmendem Alter. Die älteste Methode ist die von Tomellini, der eine Farbenskala aufstellte. Er gab sie für Stunden bis Monate altes Blut auf Leinen an. Jedoch ist sie nur von geringem Wert, da die verschiedenen Bedingungen (Hitze, Licht), die sehr unterschiedlich sind, hier nicht berücksichtigt wurden.

Lecha-Marzo hat diese Methode erweitert, indem er empfahl, die Farbe einer Blutspur nach den Tomellini'schen Tafeln festzulegen und dann mit der Farbe einer Kontrollspur zu vergleichen, die man unter möglichst ähnlichen Bedingungen altern ließ.

Leers führt an, was schon länger bekannt war, daß sich mehrere Wochen altes Blut nicht mehr in destilliertem Wasser löst, nur noch in dünner Kalilauge, mehrere Monate altes Blut und noch älteres nur noch in konzentrierter 32%iger Kalilauge. Als brauchbarste Methode empfiehlt er die mikroskopische Untersuchung unter gleichzeitiger Bestimmung des entsprechenden Mikrospektrums.

Schwarz hat, wie schon andere vor ihm, die Beobachtung gemacht, daß die Oxydasereaktion mit Blut bei Verwendung von Benzidin langsamer eintrat und schwächer wurde, je älter das Blut war. Da nach den gemachten Erfahrungen sich die Oxydase mit relativ einfachen Mitteln nachweisen läßt, empfiehlt er, die quantitative Fermentbestimmung in jedem geeigneten Fall neben den anderen Methoden heranzuziehen.

Schwarzacher lieferte ebenfalls einen Beitrag zur Altersbestimmung. Er stellte fest, daß es vor allem die Lichteinwirkung ist, die den Charakter und die Geschwindigkeit des Alterungsprozesses beim Blutfleck bestimmt. Er stellte seine Versuche in der Weise an, daß gleich große, jeweils mit der gleichen Blutmenge erzeugte Blutflecke verschieden lang dem ungefilterten Licht einer Quarzquecksilberlampe in 15 cm Entfernung, ferner der direkten Sonnenbestrahlung, dem diffusen Tageslicht im Freien und in geschlossenen Räumen ausgesetzt, ferner Vergleichsflecke unter völligem Lichtabschluß aufbewahrt wurden. Eine Stunde Quarz-

lampenbestrahlung entspricht in ihrer Wirkung rund 10 Stunden intensiver Sonnenbestrahlung, gleich vielen Tagen der Einwirkung diffus hellen Tageslichtes und etwa ebensoviel Wochen einer gedämpften Lichteinwirkung in einem geschlossenen Raum abseits von den Fenstern.

Schwarzacher kommt zu dem Ergebnis, daß eine Altersbestimmung von Blutspuren nur unter besonders günstig liegenden Bedingungen möglich sei, dann aber einen ziemlich genauen Aufschluß über das Alter gebe. Man kann den jeweils vorhandenen Farbton nach dem Ostwald'schen Verfahren feststellen. Schwarzacher benutzte ein entsprechend adaptiertes Pulfrich'sches Stufenphotometer.

Wir kommen nun zum eigentlichen Blutnachweis. Wie oben erwähnt, geschieht er:

1. direkt durch die Darstellung der roten Blutkörperchen,
2. durch die Darstellung von Blutkristallen aus dem Blutfarbstoff,
3. durch den spektroskopischen Nachweis des Blutfarbstoffs.

Das Vorhandensein von Blutkörperchen oder Blutfarbstoff ist absolut beweisend für Blut, besonders des letzteren, der spektroskopisch am exaktesten nachgewiesen werden kann.

1. Der Nachweis durch die Darstellung der roten Blutkörperchen.

An frischen Blutflecken gelingt die Darstellung der roten Blutkörperchen, indem man den Fleck abkratzt oder herausschneidet und in physiologischer Na Cl-Lösung aufweicht, zerzupft und mikroskopisch betrachtet. Für ältere Flecke ist die 2%ige, bei noch älteren die 32%ige Kalilauge das beste Mittel, das, ohne zur Auflösung des Blutfarbstoffs zu führen, imstande ist, die geschrumpften roten Blutkörperchen darzustellen, indem es sie zur Quellung bringt und optisch isoliert. Schwarzacher empfiehlt einen Zusatz von Essigsäure zur Kernhervorhebung, falls es sich um Tierblut mit kernhaltigen Körperchen handelt. Man kann auch versuchen, die Blutflecke auf ihrer Unterlage zu belassen, dort zu fixieren, mit Hämatoxylin-Eosin zu färben und in durchfallendem oder auffallendem Licht die zelligen Elemente nachzuweisen (Rojas, Nerio und Carlos Daniel). Florence hat 1907 eine Methode angegeben, die Blutspur am Objekt direkt im reflektierten Licht zu mikroskopieren (Archives générales d'anthro-

pologie criminelle, 1907). Selbst die kleinsten Blutspuren, die eine Ablösung und Herrichtung als mikroskopisches Präparat nicht mehr vertragen, können so zu ausschlaggebenden Beweismitteln werden. Allerdings ist diese Methode nur bei bestimmten Objekten möglich, nämlich solchen, die das Licht reflektieren (Metalle, Steine). Dadurch ist die praktische Brauchbarkeit nicht unerheblich eingeschränkt. Fraenkel hat die Brauchbarkeit dieser Methode nachgeprüft und nahm anstelle des ziemlich kostspieligen Florence'schen Apparates den Opakilluminator von Leitz, der als wesentlichen Bestandteil eine planparallel geschliffene, um eine Querachse drehbare Glasplatte enthält. Diese wird zur Untersuchung unter einem Winkel von 45° zu den durch eine vordere Öffnung einfallenden Strahlen geneigt. Die auf diese Glasplatte von der Lichtquelle auffallenden Strahlen werden total nach unten reflektiert, erleuchten das Untersuchungsobjekt und gelangen von diesem durch die Glasplatte zum Okular. Das Mikroskop wird auf die zu untersuchende Stelle eingerichtet. Am besten sucht man die dünnsten Stellen der Blutspur auf und auch hier wieder die Randpartien, wo die Blutkörperchen einzeln liegend zu erwarten sind. Es gelingt oft, die zart konturierten, rötlich bis gelblich schimmernden Blutscheibchen zu erkennen. Selbst höheres Alter des Blutfleckes ist nicht sehr hinderlich. Fraenkel gelang es, auf einer Messerklinge Blutscheiben sichtbar zu machen, welche seit 31 Jahren daran hafteten. Man kann auch im reflektierten Licht an dem Objekt ein Hämochromogen-Spektrum darstellen (Fraenkel). Die Behandlung zur Darstellung dieses Spektrums zerstört aber die Spur, und damit würde aber gerade der Vorteil der Methode, der in der Schonung der Blutspur besteht, entfallen. „Daher mögen Opakilluminator (Leitz) und Vertikalilluminator (Zeiß) der Mikroskopie und der Mikrophotographie vorbehalten bleiben. Das ist der größte Nutzen der Methode, daß sich die Blutspur mitkrophotographisch aufnehmen und auf diese Weise im Photogramm asservieren läßt" (Leers). Volta hält die morphologische Untersuchung nur dort für am Platze, wo nicht zu geringe Spuren vorliegen. Raitzin verbindet die Epimikroskopie mit der Darstellung der Blutkristalle.

## 2. Darstellung der Blutkristalle.

Durch mikrochemische Reaktionen lassen sich aus dem Blutfarbstoff und seinen Derivaten Kristalle darstellen, die für den Blutfarbstoff charakteristisch sind. Für den Blutnachweis kommen von ihnen nur die Hämatin- und Hämochromogenkristalle in Betracht, da die Hämoglobinkristalle sich nur an frischem Blut dar-

stellen lassen und die des Hämatoporphyrins zu schwierig und umständlich darzustellen sind (Lochte und Danziger).

Die Hämatinkristalle hat zuerst Teichmann beschrieben und gab die noch heute gebräuchliche Methode der Darstellung der Häminkristalle, wie er sie nannte, an. Nach ihrem Entdecker werden sie als Teichmann'sche Kristalle bezeichnet. Sie bestehen aus salzsaurem Hämatin und sind braune, vielfach gekreuzt übereinander liegende, doppelt brechende rhombische Tafeln verschiedener Größe. Zum Teil kristallisieren sie auch als nadelförmige kleine Gebilde aus. Zu ihrer Darstellung wird das Blutpartikelchen abgekratzt, auf dem Objektträger mit einer Spur NaCl versetzt, dann fügt man Eisessig hinzu, bedeckt mit dem Deckglas und erwärmt solange, bis sich die braunen Kristalle bilden. Man muß sehr vorsichtig erhitzen. Das Bluteiweiß wird nämlich koaguliert, wenn man bis zum Sieden erwärmt. Der dabei entstehende schmutziggraue Brei trübt das Gesichtsfeld.

Nippe empfiehlt anstelle des NaCl eine Lösung von Bromkalium, Jodkalium und Chlorkalium āā 0,1 in 100 Eisessig. Wachholz gelang die Probe am besten bei Anwendung von Schwefelsäure-Alkohol (1 : 10 000) oder Milchsäure-Alkohol (āā) oder Eisessig-Alkohol (āā). Der Zusatz von Alkohol hat zwei Vorteile: einmal ist Eisessig in alkoholischer Lösung ein besseres Lösungsmittel, dann verhütet der niedrige Siedepunkt des Alkohols das so häufige brüske Aufkochen des Eisessigs. Die Kristalle halten sich nicht lange. Wenn man ihre Lebensdauer erhöhen will, umrandet man das Deckglas mit Krönig'schem Deckglaskitt, um den Luftzutritt zu verhindern.

Der positive Ausfall der Probe kann als sicherer Blutbeweis hingestellt werden. Der negative Ausfall widerlegt das Vorhandensein von Blut nicht, denn die Darstellung der Häminkristalle kann durch verschiedene Momente verhindert werden. Dazu gehören Witterungseinflüsse, Besonnung, Erhitzung, Fäulnis, bisweilen auch schon bloßes Altern. Nach den Untersuchungen von Katayama und Hammerl versagte die Teichmann-sche Probe bei blutgetränkter, der Sonne ausgesetzter Leinwand spätestens nach drei Wochen, bei an einer Mauer angetrocknetem Blut nach Ablauf von vier Wochen, bei in Erde gefaultem Blut fast stets. Auf 140° erhitztes Blut ergab keine Kristalle mehr. Durch Rosteinwirkung entsteht unlösliches Hämatin oder Hämochromogen, die sich beide zur Kristalldarstellung nicht eignen. Jedoch kann man hierbei oft noch zum Ziel kommen, wenn man den Farbstoff der rostigen Spur durch 12—24-stündiges Digerieren mit konzentrierter Essigsäure in lösliches Hämatin zurückverwan-

delt und mit dem Extrakt die Probe anstellt. Nach von Hoffmann wirken auch Pottasche, Chlorkalk, verschiedene Säuren, Laugen und Fette der Kristallbildung entgegen.

Neueren Datums ist die Hämochromogenkristallprobe. Hchg-Kristalle stellten zuerst Hoppe-Seyler und sein Schüler Trasaburo-Araki 1889 und 1890 dar. Diese erhielten sie durch Behandlung von Hämoglobin mit Natronlauge bei Erhitzung auf 100°. Besser gelingt die Darstellung, wenn man das Blutschüppchen mit Pyridin versetzt und diesem dann ein Reduktionsmittel zusetzt. Das Schüppchen nimmt sofort die leuchtend rote Farbe des Hchg's an, die ausfallenden Kristalle sind hellrote Nadeln und Tafeln, bisweilen bilden sie Büschel- und Palmenformen. Dieses Verfahren ist ursprünglich von de Dominicis angegeben, der zu einem Partikelchen einen Tropfen Pyridin und einen Tropfen gesättigte, wäßrige Lösung von Hydrazinsulfat zufügte und erwärmte. Cevidalli nimmt Ammoniaklösung und statt Pyridin Piperidin. Lecha-Marzo mazeriert mit 100%iger Sodalösung, dampft ein, fügt einen Tropfen Jodlösung und Pyridin hinzu, reduziert mit Schwefelammon und erhält ohne Erwärmen Jodhäminkristalle, wie er sie nennt. Sie sind jedoch offenbar den Hchg-Kristallen zuzurechnen, da sie deren Spektrum ergeben. Vor Lecha-Marzo hatte bereits Strzowski Jodhäminkristalle erhalten mit einer Mischung von Eisessig, Wasser und Alkohol und Jodwasserstoffsäure. Die Sarda'sche Methode ergibt Bromhäminkristalle. Das bekannteste Mittel zur Hchg-Kristalldarstellung ist das von Takayama angegebene: 100%ige Traubenzuckerlösung 5 ccm, 100%ige NaOH 10 ccm, aqua dest. 65 ccm, Pyridin 20 ccm. Auf dem Objektträger erwärmen. (Takayama I). Falls man nicht erwärmt, nimmt man 10%ige NaOH, Pyridin, Traubenzucker āā 3 ccm, aqua dest. 7 ccm (Takayama II). Bertrand nimmt Magnesiumchlorid 1,0, aqua dest. 1,0, Glyzerin 5,0, Eisessig 20 ccm. Puppe empfiehlt die ursprüngliche Methode von de Dominicis in folgendem Verhältnis: 3 Teile gesättigte, wäßrige Hydrazinsulfatlösung, 2 Teile Pyridin. Nach Kerr und Mason ist das beste Reagens: 2 ccm 100%ige NaOH, 3 ccm Pyridin, 3 ccm gesättigte Glucoselösung, 7 ccm $H_2O$. In der Kälte auszuführen. Lochte zieht das Schwefelammon als Reduktionsmittel dem Hydrazinhydrat vor. Die Hchg-Kristalle lassen sich auch an sehr alten Flecken darstellen. Donogany erhielt sie aus 19 Jahre alten Flecken, die keine Häminkristalle mehr gaben. Hinderlich bei dieser Probe sind die gleichen Momente wie bei der Häminkristallbildung. Puppe hebt den Rost hervor, wobei das Blut sich mit dem Eisenoxydhydrat verbindet, ferner die Einwirkung von Säu-

ren und Laugen. Hierzu hat er zwei Fälle aus der Praxis beschrieben.

In der Folge wurde viel darüber gestritten, welches die beste Methode sei. Leers hält die Methode nach Lecha-Marzo für die gebräuchlichste. Straßmann die II. Takayama-sche. Bornand setzt sich für Bertrand und Takayama ein. Mahler stellt Takayama II über das von Puppe angegebene Reagens. Galli-Valerio hält Takayama I und Takayama II für gleich gut. Alle Autoren stimmen jedoch darin überein, daß der Hchg-Kristallprobe der Vorzug zu geben sei vor der Teichmann'schen Häminprobe, vor allen Dingen deshalb, weil der Hchg-Charakter der Kristalle gleichzeitig mikrospektroskopisch festgestellt, die Blutanwesenheit also auch sprektralanalytisch mit ein und demselben Partikelchen erwiesen werden kann (Leers).

### 3. Nachweis des Blutfarbstoffes.

Gewisse Lichtstrahlen werden, wenn sie durch Blutlösungen hindurchgehen, ausgelöscht. Je nach dem Grade dieser Absorption erscheinen mehr oder weniger dunkle Schattenbänder in dem prismatisch zerlegten Licht, dem Spektrum. Die Lage dieser Streifen ist für den Blutfarbstoff und seine Derivate, von denen das Hämochromogen das forensisch weitaus wichtigste ist, durchaus charakteristisch, sodaß es mit ihrer Hilfe möglich ist, Blut von anderen ähnlich gefärbten Lösungen zu unterscheiden. Der Spektralapparat zeigt diese Absorptionsstreifen, wenn die Blutlösung zwischen ihn und die Lichtquelle gebracht wird. Von den Spektralapparaten ist der gebräuchlichste, weil praktischste das Browning'sche Taschenspektroskop. Es besteht aus dem Kollimatorspalt, der Sammellinse und dem Prismensatz.

Einige Farbstofflösungen wie Fuchsin und Indigo haben dem Hämoglobin ähnliche Spektren. Brüning erhielt neuerdings mit rotem Lack, der bei der sog. „öldichten" Pistolenmunition am Hülsenmund und am Boden der Patronen als Abdichtung dient, ein blutähnliches Spektrum. Es ließ sich ein Streifen wahrnehmen, der der ersten Bande des Hchg-Spektrums täuschend ähnlich sah. Es fehlte jedoch der bei Hchg stets vorhandene zweite, schwächere Streifen. Bei der chemischen Prüfung zeigte dieser rote Lack die allgemeinen Eigenschaften eines Eosinfarbstoffes. Um in Zweifelsfällen das Blutspektrum sicherzustellen, stellt man durch Zusatz von Reduktionsmitteln den reduzierten Blutfarbstoff her, da dieser wieder charakteristische Absorptionsbänder liefert, während

sich die Farbstofflösungen ganz anders verhalten. Die Reduktionsmittel sind leicht oxydable Körper, die dem Blutfarbstoff den locker gebundenen Sauerstoff entreißen. Die gebräuchlicheren Reduktionsmittel sind Stockes Reagens (weinsaures Eisenoxydul in ammoniakalischer Lösung), Schwefelammon, Phenylhydrazin, Hydrazinsulfat und Hydrazinhydrat.

Als erster legte 1826 Hoppe-Seyler das zweistreifige Spektrum des Oxyhämoglobins (Oxy-Hb) nach den Frauenhofer'schen Linien fest und wies auf die Bedeutung des sprektroskopischen Blutnachweises für die gerichtliche Medizin hin. Die Lage der Streifen kann man einfacher auch nach der Spektralfarbe angeben. Die Breite der Schattenbänder ist von der Schichtdicke des Blutfarbstoffes und von der Konzentration der Blutlösung abhängig. Konzentrierte Lösungen oder dickere Schichten liefern breitere Absorptionsstreifen als schwächere und weniger dicke Flüssigkeitsschichten.

Die wichtigsten Blutspektren.

Oxy-Hb zeigt zwei scharfbegrenzte Streifen im Gelbgrün. Wenn Blut langsam eintrocknet, zeigt es nach einigen Tagen das Met-Hb-Spektrum. Das Met-Hb-Spektrum kommt in zwei Modifikationen vor. Die Lösung des sauren ist sepiabraun und zeigt ein vierstreifiges Spektrum. Die Lösung des alkalischen ist schön rot und hat einen den Oxy-Hb-Banden vorgelagerten Vorschlagsstreifen.

Das reduzierte Hb bildet sich spontan beim Stehen und bei der Fäulnis des Blutes infolge der Einwirkung im Blute vorhandener reduzierender Stoffe. Die hellrote Farbe geht dabei ins dunkelrote über. Das reduzierte Hb hat einen breiten verwaschenen Streifen im Gelbgrün.

Wird das Blut noch älter oder durch irgendwelche Einflüsse noch weiter zersetzt, so zerfällt es in einen Eiweißkörper und in den eisenhaltigen, schwefelfreien Farbstoff Hämatin. Nach etwa zwei Wochen kann man in einem frei trocknenden Blutflecken, wenn nicht günstige Verhältnisse ihn frisch erhalten, Hämatin erwarten. Er sieht dann dunkelbraun bis graubraun aus, ist rissig und spröde. Reines Hämatin (Ht) ist löslich in Säuren und Alkalien. Dementsprechend zeigt sein Spektrum zwei Modifikationen: das saure Ht zeigt einen schmalen Streifen im Rot und drei undeutliche im Gelbgrün. Die Lösungsfarbe ist braun. Das alkalische Ht ist rot bis rotbraun und zeigt einen breiten schwachen Streifen an der Grenze von Rotorange.

Das wichtigste Spektrum ist das des Hämochromogens (Hchg). Es ist sehr scharf und daher forensisch unentbehrlich. Hchg bildet sich spontan oder auf künstlichem Wege durch Reduktion aus Ht. Es wurde von Hoppe-Seyler entdeckt und von Stokes reduziertes Ht genannt. Es ist eisenhaltig, in saurer Lösung jedoch leicht zersetzlich zu Hämatoporphyrin unter Abgabe des Eisens. Bei Luftzutritt oder unter dem Einfluß starker Säuren oxydiert es sich wieder zu Ht. Hchg-Lösungen sind schön kirschrot und zeigen alkalisch ein sehr charakteristisches Spektrum: einen sehr intensiven schmalen, scharf begrenzten Streifen im Gelb mit dem Maximum bei $\lambda = 559$ und einen breiteren, schwächeren, unscharf begrenzten im Grün mit dem Maximum bei $\lambda = 529$. In einer alkalischen Hb-Lösung von der Verdünnung 1 : 80, die kein Spektrum mehr zeigt, erscheint auf Zusatz eines Reduktionsmittels sofort das Hchg-Spektrum. Sein schwächerer Streifen verschwindet in einer Verdünnung 1 : 300, der intensivere erst in Verdünnungen 1 : 16 000 bei 1 cm dicker Schicht der Blutlösung (Leers).

Wird das Blut längere Zeit der Erhitzung ev. bis zur Verkohlung ausgesetzt, so verwandelt sich das Ht schließlich unter Angabe von Wasser und Eisen in das eisenfreie Hämatoporphyrin (Htp). Mulder stellte es 1844 als erster dar durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Hämaglobin. Die spektralen Eigenschaften wurden 1864 von Hoppe-Seyler beschrieben. Htp zeigt in saurer Lösung zwei scharf begrenzte Streifen, der erste, schmälere im Orange, der zweite, breitere im Gelbgrün. Vor diesem zweiten Schatten liegt ein schwacher Vorschlagsschatten. Die Lösungen des sauren Htp sind weinrot mit violettem Schimmer. Das Htp in alkalischer Lösung hat vier Absorptionsstreifen, seine Farbe ist rot.

Das CO-Hb zeigt zwei Streifen im Gelbgrün, ähnlich denen des Oxy-Hb, jedoch mehr nach dem kurzwelligen Teil verschoben. Es kennzeichnet sich durch seine Beständigkeit gegen Reduktionsmittel.

Cyanhämoglobin und Cyanhämatin entstehen durch Einwirkung von Blausäure und Cyankali auf Blut. Das Cyan-Hb zeigt ein breites Band im Gelbgrün und eines im Violett. Die Bande des Cyan-Ht ist nicht ganz so breit und liegt im Gelbgrün. Im Vergleich zu dem Hb-Spektrum sind die Streifen des Cyan-Hb und des Cyan-Ht breiter und nach rechts verschoben. Das Cyanhämochromogen hat zwei scharf begrenzte Streifen im Gelbgrün, die im Gegensatz zu denen des Hchg beide gleich stark sind, näher zusammenstehen und nach rot hin verschoben sind.

Alter, atmosphärische oder auch chemische Einflüsse können den Blutfarbstoff, wie erwähnt, in mehr oder weniger schwer

lösliche Derivate verwandeln, sodaß es manchmal besonderer Mittel bedarf, um den Blutfarbstoff in Lösung zu bringen. Die vielen Lösungsmittel kann man nach L e e r s in schwache, mittelstarke, starke und stärkste einteilen. An dieser Stelle sollen die bekanntesten Lösungsmittel aufgeführt werden.

A. Schwache Lösungsmittel. Sie verändern den Blutfarbstoff nicht. Man erhält also bei ihnen das Oxy-Hb-Spektrum. Zu ihnen gehört destilliertes Wasser. In ihm löst sich nur ziemlich frisches Blut, älteres nur, wenn es unter besonders günstigen Bedingungen aufbewahrt wurde (z. B. unter Lichtabschluß).

B. Mittelstarke Lösungsmittel. Ammoniakwasser, Bromsäure, kaltgesättigte Lösungen der Alkalimetalle. Diese verwandeln das Hämoglobin in Hämatin.

C. Starke Lösungsmittel. $^1/_{10}$ Normal Na- oder Kalilauge, Eisessig, Alkohol, Pyridin, Resorcin (80%ig), KOH-Alkohol, Cyankali. Diese Mittel sind alle ausgezeichnete Ht-Extraktionsmittel und geben je nach ihrem Säure- oder Alkaligehalt saures oder alkalisches Ht. Die besonderen Spektren der Cyankalilösung sind oben erwähnt.

D. Stärkste Lösungsmittel. Konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Salzsäure. Diese dienen dort als Extraktionsmittel, wo das allen anderen Einwirkungen unzugängliche Derivat Hämatoporphyrin vorhanden ist, nämlich in verkohltem Blut.

Die erste Frage, wenn man an die spektroskopische Untersuchung eines Blutfleckens geht, ist die, welche Lösungsmittel führen am schnellsten und sichersten und mit dem geringsten Materialverbrauch zum Ziel. Nur selten gestatten die Größe der Blutspur das Durchprobieren mehrerer Mittel. Am besten richtet man sich nach der Farbe des Flecks. Je dunkel- und graubrauner die Spur ist, je fester sie mit der Unterlage verbunden ist, umso eher muß man zu den starken Lösungsmitteln greifen. Meist ist die Lösung nicht konzentriert genug, um das schwache Ht-Spektrum hinreichend deutlich zu ergeben. Auf Zusatz eines Reduktionsmittels jedoch erscheint dann sofort das scharfe Hchg-Spektrum. Auch wenn bei ihm die zweite schwächere Bande fehlen sollte, so ist der erste Streifen meist kräftig genug, den Blutnachweis zu sichern. Bei verkohltem Blut nimmt man $H_2SO_4$. Man erhält das Htp-Spektrum. Diese Probe ist sehr scharf, man braucht nur sehr wenig von der Spur, und sie gelang noch bei auf 210° erhitztem Blut (H a m m e r l). Die Untersuchung findet am besten in planparallelen Glaskästchen (Küvetten) statt. Es genügt aber auch ein Reagensröhrchen. Gut geeignet ist bei kleiner Materialmenge

das Uhlenhutröhrchen, ein kleines Reagensröhrchen von ca. 4 mm Durchmesser. Ein kleines Stückchen aus dem blutbefleckten Zeug oder einige Schüppchen Blut werden mazeriert und unter Schütteln in 1 ccm des Lösungsmittel gebracht. Man erhält meist, da es sich fast immer um ältere Flecke handeln wird, das Ht-Spektrum. Sicherer und einfacher ist es aber, das ziemlich schwache Ht-Spektrum durch Zusatz eines Reduktionsmittels in das Hchg-Spektrum zu überführen, das, wie erwähnt, ungleich schärfer ist. Um den Vorgang zu beschleunigen, kann man die Flüssigkeit etwas erwärmen.

Bei kleinen Blutflecken ist der mikroskopisch geführte Nachweis des Blutfarbstoffs die wichtigste Methode. Preyer empfiehlt schon 1871 die Mikrospektroskopie zum Nachweis kleinster Blutspuren und bemerkt, daß alle anderen Arten des Blutnachweises an Empfindlichkeit hinter ihr zurückstehen. Von allen Untersuchungsmethoden bedarf sie des geringsten Materials, was für die Praxis das Wichtigste ist. Ein Stäubchen genügt, um daraus ein deutliches Mikrospektrum des Hchg oder Htp darzustellen. Der Mikrospektralapparat vereinigt Mikroskop und Spektroskop. Das gebräuchlichste von Abbe konstruierte Spektralokular läßt sich an jedem Mikroskop anbringen, indem man es mit dem gewöhnlichen Okular auswechselt. Man klappt den Spektralapparat zunächst auf und stellt sich das Objekt mit passender Vergrößerung ein. Die Lichtschärfe kann man durch einen veränderlichen Kollimatorspalt regulieren. Das Spektrum der Kontrollösung, zu deren Aufnahme eine Vorrichtung vorhanden ist, erscheint, durch einen Spiegel reflektiert, neben dem Spektralbild des zu untersuchenden Objekts. Die angebrachte Skala ist so einzustellen, daß die Frauenhofer'sche Linie D mit der Wellenlänge $\lambda = 589$ der Skala zusammenfällt.

Die Darstellung des Hchg-Spektrums geschieht folgendermaßen: Das verdächtige Partikelchen wird auf dem Objektträger mit einem Tropfen konz. KOH oder Pyridin versetzt. Dann fügt man einen Tropfen eines Reduktionsmittels zu. Unter dem Mikroskop sieht man, wie sich die Faserenden bezw. die Ränder hell- bis rubinrot färben. Nach dem Auswechseln der beiden Okulare stellt man eine Randpartie im Kollimatorspalt ein. Je enger er gestellt wird, um so schärfer wird das Hchg-Spektrum. Die Mazeration mit Pyridin kann durch Erwärmen auf dem Objektträger beschleunigt werden. Will man das Htp-Spektrum darstellen, so nimmt man anstelle des Pyridins konz. $H_2SO_4$. Es ergibt sich das saure Htp.-Spektrum. Man kann die Hchg- und Htp-Spektrendarstellung kombinieren, wenn man nach der Hchg-Probe das Pyridin mit

Fließpapier absaugt und $H_2SO_4$ zugibt. Jedoch genügt das Hchg-Spektrum vollkommen zum sicheren Blutnachweis.

Besonderen Wert ist, wie bei allen Proben, so auch hier auf die Beseitigung der Störungen zu legen. Zunächst kommen die Witterungseinflüsse in Betracht. Über den Einfluß direkten Sonnenlichtes und über die Erhitzung haben Hammerl und Katayama Studien gemacht. Hiernach gab mit Blut getränkte Leinwand, die 7—8 Stunden der Sonnenbestrahlung ausgesetzt war, nach 3 Tagen keine wässerige Lösung mehr. Nach 6 Tagen war durch Ammoniakwasser, nach 16 Tagen mit Cyankalilösung keine spektroskopierbare Lösung mehr zu erreichen. Noch nach 3 Wochen löste jedoch Eisessig und konz. $H_2SO_4$ genügend Farbstoff zur spektroskopischen Untersuchung. In ähnlicher Weise wie Besonnung wirkt die Erhitzung. Erhitzung auf 100° einige Stunden lang setzt die Lösungsfähigkeit und -geschwindigkeit stark herab. Bei Erhitzung über 135° war eine tagelange Einwirkung der Lösungsmittel notwendig, um den Nachweis führen zu können. Von großer Bedeutung sind auch gewisse chemische Veränderungen, die der Blutfarbstoff durch die Einwirkung der Unterlage mit der Zeit erleiden kann. Hier sind in erster Linie die Metalloxyde, vor allem der Eisenrost, aufzuführen. Rose hat als erster beobachtet, daß frischgefälltes Eisenoxydhydrat verdünnten Blutlösungen den Farbstoff völlig entziehen kann. Er geht mit dem Eisenoxydhydrat eine schwerlösliche Verbindung ein. Es läßt sich daher an stark gerosteten Messerklingen der Blutfarbstoff oft nur mit außergewöhnlichen Mitteln darstellen. Ahlemann hat die drei in Anwendung zu bringenden Methoden zusammengestellt.

1. Nachweis mit Schwefelammon. Man fügt den verdächtigen rostigen Körnchen 1—2 Tropfen gelben Schwefelammons zu. Dadurch verwandelt sich der Rost in Schwefeleisen, das unter dem Mikroskop als tiefschwarze Schollen erscheint, während die Blutpartikel eine eigentümliche violett-rosa Farbe annehmen.

2. Mikroskopischer Nachweis.

Die Körnchen werden mit 1—2 Tropfen Aqua dest. verrieben. Unter dem Mikroskop sieht man gelbbraune bis schwärzliche Schollen, die Rostpartikel, und stellenweise hellrote Flecken, die Blutpartikel. Im Mikrospektroskop erscheint an letzteren Stellen das Oxy-Hb-Spektrum. Setzt man ein Reduktionsmittel zu, erhält man den Hb-Streifen. Hierzu ist zu bemerken, daß bei alten rostigen Spuren besser ein stärkeres Lösungsmittel, etwa Pyridin, zusammen mit einem Reduktionsmittel genommen wird, um das viel schärfere Hchg-Spektrum zu erhalten.

3. Nachweis mittels der Mikrosublimation.

Abgeschabte Rostteilchen auf dem Objektträger werden auf den Mikrosublimationsapparat gebracht. Dort läßt man 24 Stunden lang bei etwa 90° unter Wasserkühlung sublimieren. Bei Anwesenheit von Blut erkennt man unter dem Mikroskop feine nadelförmige Kristalle, die als sublimierte Hämatinkristalle anzusehen sind.

Von Wichtigkeit ist es für die spektroskopische Untersuchung, alle noch vorhandenen Reste des Blutfarbstoffes zu sammeln und auf einen möglichst engen Raum zu konzentrieren. Denn die Intensität der Absorptionserscheinungen des Blutes hängt ab von der Menge der auf die einfallenden Strahlen wirkenden Farbstoffmolekeln, und diese Menge ist wiederum ihrerseits — außer von der Schichtdicke — abhängig von der Konzentration. Man kann also sowohl durch die Vermehrung der Schichtdicke als auch durch die Vermehrung der Konzentration die Absorption verstärken. Ein einfaches Mittel, die Schicht zu verbreitern, ist die Spektroskopie durch die ganze Länge des Reagensgläschens. Von Vorteil ist hiefür ein Glas mit planem Boden (Ipsen). Um den Blutfarbstoff in einer größeren Flüssigkeitsmenge zu konzentrieren, kann man diese bis auf wenige Tropfen im Wasserbad eindampfen und den Rest untersuchen. Schneller geht die Einengung mit der von Leers angegebenen Pyridinprobe: Man mazeriert in einem Reagensröhrchen das Objekt mit konz. KOH, der man einige Tropfen absoluten Alkohol zusetzt. Erwärmung beschleunigt die Extraktion. Der Alkohol verhindert durch seinen niederen Siedepunkt eine zu starke Erhitzung, und durch sein Verdunsten findet noch eine gewisse Einengung statt. Zu dem erkalteten Extrakt kommen 2—3 Tropfen Pyridin. Nach Schütteln bildet sich jetzt eine Emulsion, da sich das Pyridin mit der konz. KOH nicht vermischt. Dann fügt man einen Tropfen eines Reduktionsmittels hinzu und schüttelt wieder. Nach einigen Minuten sinkt die spezifisch schwerere KOH zu Boden mit dem gröberen Teilchen des Objekts; das leichtere Pyridin steigt, beladen mit dem in Lösung gegangenen Blutfarbstoff, an die Oberfläche. Zwischen den beiden Flüssigkeiten sammeln sich die korpuskulären Elemente aus der Lösung, die leichter als KOH, aber schwerer als Pyridin sind. Sie stören die Spektroskopie nicht mehr. Aller Blutfarbstoff ist auf den engen Raum der Pyridinschicht vereinigt. Wäre er in der ganzen Lösung in einer Verdünnung von 1 : 30 000 nicht mehr zu ermitteln, so gibt er in der Pyridinschicht, als dem 5. Teil der Lösung etwa, also in einer Konzentration von 1 : 6 000, ein sehr scharfes Hchg-Spektrum. Durch diese Probe werden, wie man

sieht, also auch Beimengungen korpuskulärer Natur, Zeugfäserchen, Staubteilchen, erdige Bestandteile, Rost und Fette ausgeschaltet. Die letzteren lassen sich auch durch Äther- oder Alkoholzusatz entfernen. Bessere Dienste leistet jedoch die Pyridinprobe. Um Farbstoffe auszuschalten, empfehlen Kratter, Ipsen und Ziemke die Darstellung des Htp.

Die Hämochromogenprobe gilt allgemein als die schärfste. Nur hinsichtlich der Reagenzien, die zu der Probe empfohlen werden, weichen die einzelnen Autoren voneinander ab. Straßmann empfiehlt die Takayama'sche Lösung; Medinger 30%ige Kalilauge, in der Honig gelöst ist; Meixner 30%ige Kalilauge mit Glyzerin; Volta Natronlauge mit wasserfreiem Glyzerin. Schwarzacher zieht die Darstellung des Cyan-Hchg vor.

Neuerdings hat Schmidt einen Beitrag zur Spektroskopie geliefert. Darin führt er u. a. folgendes aus: „Es eignen sich nur solche Methoden, die bei geringem Ausgangsmaterial ohne besondere Rücksicht auf Verunreinigungen und selbst bei fortgeschrittener Zerstörung intensive und charakteristische Absorptionsbilder ergeben. Ein Blutabbauprodukt, das diese Bedingungen in weitestem Maße zu erfüllen scheint, ist das Pyratin, das Schumm durch Schmelzen von Hämin in Resorcin erhielt. Es ist dies eine Eisenkomplexverbindung. Ihr eisenfreies Porphyrin heißt nach Schumm Pyroporphyrin. Schumm empfiehlt folgende Resorcinschmelze: Die zu untersuchende Spur wird auf einem Objektträger mit einer kleinen Messerspitze Resorcin oder Phenol versetzt, sodaß die Blutspur etwa $^1/_{10}$ der Menge ausmacht. Die zugefügten Kristalle werden über der Sparflamme vorsichtig geschmolzen. Hierbei geht der Blutfleck sehr bald in Lösung. Das Schmelzen wird bis zur lebhaften Rauchentwicklung vorsichtig etwa 1—2 Minuten fortgesetzt. Hierbei schlägt die Farbe des Blutfarbstoffes ins Rötliche um. Ein völliges Eintrocknen ist durch Zufügen neuer Kristalle von Phenol oder Resorcin zu vermeiden. Die Schmelze wird bis auf einen geringen Rest eingeengt. Man läßt sie auf Körpertemperatur erkalten und fügt noch, ehe die Schmelze kristallinisch ausfällt, einen Tropfen einer Lösung von gleichen Teilen Hydrazinhydrat und Glyzerin hinzu und untersucht mikrospektroskopisch. Sollte Kristallisation das Blickfeld stören, kann das Präparat erneut vorsichtig erhitzt werden. Das Pyratin tritt sofort nach Zusatz des Reduktionsmittels auf. In hydrazinhaltigem Pyridin zeigt das Pyratin ein dem Hchg ähnliches Spektrum. Die Streifen des Pyratins sind violettwärts verschoben. Der erste Schatten liegt bei $\lambda = 545{,}7$ (Hchg = 555,8), der zweite bei $\lambda = 515{,}5$ (Hchg = 527,1). Anstelle des Resorcins kann man auch Phenol nehmen, doch erscheint die Anwendung des Resorcins vorteilhafter.

Verunreinigungen wie Papier, Kleiderstoffe, Rost oder Schmutz wirken auf den Ablauf der Reaktion im allgemeinen nicht störend ein. Bei sehr alten, durch Hitze erheblich zerstörten Flecken ist das Endprodukt der Schmelze nicht das Pyratin, sondern das eisenfreie Pyroporphyrin. Die Einführung von Eisen läßt sich, wie Schumm gezeigt hat, schnell und einfach durch einen geringen Zusatz von Eisenpulver zur Schmelze vornehmen. Die Probe war dann noch positiv, wenn durch intensive und längere Sonnenbestrahlung kein Hchg-Spektrum zu erhalten war. Auch bei sehr stark erhitztem Blut zeigte sie sich der Hchg und Htp-Darstellung überlegen. Bei auf 300° erhitztem Blut ließ sich das Hchg-Spektrum nicht mehr darstellen. Dagegen war bei auf 325° erhitztem Blut in einer Eisenphenolschmelze noch ein Spektrum zu erhalten, mit konz. $H_2SO_4$ hingegen nur eine schwache Lichtauslöschung. Auch die durch Rost erzeugten Zerstörungsprodukte des Blutfarbstoffes ergaben in vielen Fällen noch das Pyratin, wenn die Darstellung des Hchg nicht mehr möglich war."

Als neueste Modifikation ist, wie eingangs schon erwähnt, von Nippe auf der Tagung der Deutschen Chemiker 1935 nachfolgende Methode angegeben worden:

„Resorcin- oder Phenolschmelze. Abgeschabte Blutspur in Uhlenhutröhrchen mit 10-facher Menge Resorcin bzw. Phenol schmelzen über Sparflamme. Zwei Minuten bis zur lebhaften Rauchentwicklung weiter erhitzen, aber nicht eintrocknen. Während des Abkühlens, aber noch vor der Kristallisation, einen Tropfen Hydratzinhydrat, wäßrig oder mit Glyzerin 10%ig gemischt, zugeben und mit Pyridin aufnehmen. Menge richtet sich nach dem Farbton. Makro- und mikrospektroskopieren."

Im Anschluß soll die jüngste Methode des Blutnachweises erwähnt werden, die Porphyrinfluoreszenzmethode. Man hat nämlich die Tatsache, daß Eiweißkörper unter dem Einfluß ultravioletten Lichtes fluoreszieren, auch für den forensischen Blutnachweis verwertet. Es war allgemein vom Blutfarbstoff und seinen Derivaten angenommen worden, daß ihnen das Fluoreszenzvermögen abgehe. Hausmann hat als erster in neuerer Zeit darauf hingewiesen, daß dem Htp Fluoreszenz zukomme, ja daß diese Eigenschaft sogar zu seinen hervorragendsten Merkmalen gehöre. Die anderen Derivate leuchten nicht. Nach Heller ist die Ursache hierfür das Vorhandensein von Eisen in diesen Derivaten. Die Ursache der Erscheinung liegt im Wesen der Fluoreszenz begründet. Beim Eindringen von Lichtstrahlen in ein absorbierendes Medium wird ein Teil ihrer Energie, abhängig von der stofflichen Natur des Mediums, umgewandelt. In den meisten Fällen entsteht ungeordnete Wärmebewegung der Moleküle, in anderen chemische

Wirkungen oder lichtelektrischer Effekt. Endlich kann die absorbierte Strahlungsenergie wieder in Lichtstrahlen umgewandelt werden. Hier haben wir es mit Photoluminiszenz zu tun. Man nennt sie Phosphoreszenz, wenn die Resonanzstrahlung nachleuchtet, d. h. länger dauert, als der erregende Strahl in Tätigkeit ist. Man nennt sie Fluoreszenz, wenn die Lichtemission gleichzeitig mit Aufhören der Bestrahlung verschwindet. Man sieht also, daß in nicht fluoreszierenden Medien ein Teil des einstrahlenden Lichtes durch Absorption vernichtet wird, in fluoreszierenden Substanzen jedoch durch Lichtabsorption ein Selbstleuchten des Stoffes entsteht. Dieser Effekt im Sinne der Sichtbarmachung wird durch eine charakteristische Eigenschaft der Fluoreszenz verstärkt. Es wird kurzwelliges, ultraviolettes, d. h. sinnesphysiologisch nicht wahrnehmbares Licht bei der Absorption in sichtbares, das ist solches größerer Wellenlänge, transformiert (Regel von S t o k e s). Von allgemeiner Bedeutung sind jedoch die diagnostischen Fluoreszenzreaktionen erst durch die Anwendung eines von sichtbaren Strahlen befreiten, filtrierten ultravioletten Lichtes geworden. Viele Stoffe besitzen in fester Substanz oder gelöst die Eigenschaft, Fluoreszenzlicht auszusenden. Aber die an sich geringe Fluoreszenz verschwindet in der Fülle des gewöhnlichen reflektierten Lichtes. Fängt man nun das von einer an Ultraviolett reichen Quelle ausgesandte sichtbare Licht, das den Wellenlängenbereich von 400—800 $\mu\mu$ umfaßt, durch ein Filter ab, sodaß nur das ultraviolette unsichtbare kurzwellige Licht einstrahlt, so leuchten die fluoreszierenden Stoffe auf, während nicht fluoreszierende unsichtbar bleiben. Ein solches Filter ist das von L e h m a n n angegebene U.V.-Filter, das für kurzwellige Strahlen im Bereich von 300—400 $\mu\mu$ in genügendem Maße durchlässig ist. Lichtquelle ist das W o o d' sche Licht. Hierbei werden Nitrosomethylalanin und Kupfersulfatlösung in einer Doppelcüvette aus Jenenser Blauviolglas in den Gang der Lichtstrahlen eingeschaltet. Das W o o d' sche Licht hat man für diagnostische Zwecke zuerst 1924 in Frankreich verwendet. Fast gleichzeitig damit erschien in Deutschland eine außerordentlich handliche Vorrichtung, die Analysenquarzlampe. Sie enthält als wesentlichen Bestandteil ein Rohr aus Quarzglas, in dem Quecksilberdämpfe durch elektrischen Strom zum Glühen gebracht werden. Die Dämpfe sind reich an U.V.-Strahlen. Das Quarzglas besteht aus Quarz oder Bergkristall, ist sehr widerstandsfähig und absorbiert nur wenig die ultravioletten Strahlen. Für die makroskopische Untersuchung ist es erforderlich, daß das Objekt mit der Blutspur in den Strahlenkegel einer U.V.-Filterlampe gebracht wird. Zu diesem Zweck drückt man gegen die Blutspur ein schwach angefeuchtetes Stück weißen, unglasierten Tones (Pfeifenton, Fayence)

und trocknet das Tonstück im Exsiccator. Auf den schwachen Fleck auf dem Ton bringt man dann einen Tropfen konz. Schwefelsäure. Das entstehende saure Htp zeigt eine orangerote, das alkalische Htp eine karminrote Fluoreszenz von großer Intensität. Nach Heller leuchten nicht nur Lösungen, sondern auch trockne Flecken von Htp in einem verdunkelten Raum auf. Selbst hochgradig zersetzte Blutspuren lassen sich auf diese Weise durch Betrachtung des Objekts im ultravioletten Licht sehr schnell herausfinden, wenn sie noch Htp-haltig sind. Ito empfiehlt die Flecken schräg zu halten, da dadurch die Fluoreszenzerscheinungen deutlicher würden. Ein Fleck, der kein Htp enthält, erscheint dunkel. Nach Zugabe von Reagenzien, die zur Abspaltung des Htp führen, beginnt die Spur rot zu leuchten. Diese Reaktion genügt, um mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß Blut vorliegt. Denn bisher ist kein anderer Farbstoff gefunden worden, der die gleiche Eigentümlichkeit besitzt. Auch Medinger konnte in zahlreichen Versuchen keine Substanz finden, die durch Schwefelsäure diese Fluoreszenz erwirbt. Die Änderung der Fluoreszenzfarbe erhöht noch die Zuverlässigkeit der Probe. Man beobachtet sofort einen Umschlag des orangeroten in den karminroten Farbton, wenn man auf eine saure Htp-Spur Alkalien einwirken läßt. Die Fluoreszenzmethode ist von Heller unter Benutzung des Lehmann' schen Fluoreszenzmikroskops für die forensische Praxis weiter ausgebaut worden. Dadurch ist die Methode auf ganz unbedeutende Blutspuren anwendbar, die nur der mikroskopischen Betrachtung zugänglich sind. Der Beleuchtungsapparat des Fluoreszenzmikroskops ist aus dem für U.V.-Strahlen durchgängigen Bergkristall hergestellt. Das Sammellinsensystem besteht ebenfalls aus Bergkristall. Ausschaltung anderswelligen Lichtes geschieht durch das Lehmann' sche Filter. Der Spiegel wie der Objektträger sind aus Bergkristall. Ohne besondere Vorbereitung des Untersuchungsobjektes und ohne Materialverlust ermöglicht die Probe es in einfachster Weise und mit größter Zuverlässigkeit, die Anwesenheit von Blut festzustellen. Ein wesentlicher Vorteil liegt darin, daß die Methode bei undurchsichtigen Objekten im auffallenden Licht anwendbar ist, da die Anregung zur Phosphoreszenz durch U.V.-Strahlen auch im auffallenden Licht stattfindet. Dadurch ist zugleich die scharfe und sichere Unterscheidung der Blutspuren und Rostteilchen möglich. Blutflecken erscheinen rot, soweit sie aus Htp bestehen, Rostflecken bleiben dunkel im U.V.-Licht. Berücksichtigt man noch, daß die Fluoreszenzmethode an dem gleichen Untersuchungsmaterial vorgenommen werden kann, welches noch zur spektralen Htp-Probe benutzt werden kann, so leuchtet ein, daß die Phosphoreszenzanalyse eine wesentliche Vervollkomm-

nung und Ergänzung des spektralen Blutnachweises darstellt. Da aber die Apparatur sehr kostspielig ist, ist es fraglich, ob sich die Mikrofluoreszenzmethode in die forensische Praxis einbürgern wird (A b d e r h a l d e n).

## Experimenteller Teil.

Feststellung der Grenze des Blutnachweises nach N i p p e.

Um festzustellen, welches die kleinste Menge Blut ist, die man mit der von N i p p e angegebenen Anordnung feststellen kann, wurden von frischem Blut in geometrischer Reihe Verdünnungen hergestellt. Vom Frischblut und den daraus hergestellten Verdünnungen wurden mit einer Blutpipette 20 $mm^3$ entnommen und auf einen sauberen Objektträger abgesetzt und dort eintrocknen lassen. So enthielten dann die einzelnen eingetrockneten Tropfen 20, 10, 5, 2,5, 1,25, 0,6 $mm^3$ Frischblut, welche einer Verdünnung des Frischblutes von 1:1, 1:2, 1:4, 1:8, 1:16, 1:32 entsprachen. Die Trockensubstanz des Blutes in diesen Tropfen war ungefähr 25% der frischen Lösung. Es wurden für die erste Versuchsreihe ca. 47 bis 50 mg Resorcin in ein sogen. U h l e n h u t - Röhrchen eingefüllt. Die Tabelle zeigt die fallenden Blutmengen auf $mm^3$ frisches Blut berechnet. Jede Schmelze wurde mit einem Tropfen wäßrigen Hydrazinhydrats (1 Tropfen = 0,05 $cm^3$) und mit 3 Tropfen Pyridin (= 0,15 $cm^3$) aufgenommen. Der Durchmesser des U h l e n h u t röhrchens betrug etwa 4,5 mm. Es wurde weiter aufgezeichnet die Farbe der Pyridinlösung und der im üblichen Spektroskop erhobene Befund. Wann Pyridin als Lösung genommen wurde, fanden sich die Streifen bei $\lambda$ = 565 bis 555 im Gelb und bei $\lambda$ = 535 bis 525 im Grün, also das Hämochromogenspektrum. Die Breite der Bänder und die zahlenmäßige Festlegung wechselt mit der Stärke der Konzentration des Blutfarbstoffes. Deshalb begnüge ich mich im weiteren mit der Angabe der Farben.

**Tabelle I. (Pyridin)**

| Blutmenge fr. $mm^3$ | Blutmenge tr. mg | Röhrchen mm∅ | Resorcin mg | Pyridin ccm | Hydraz. hydrat ccm | Farbe d. Lös. | Spektrum; Streifen im Gelb und Grün |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 5 | 4,2 | 50 | 0,15 | 0,05 | braunrot | bd. Streifen sehr intensiv |
| 10 | 2,5 | 4,5 | 48 | 0,15 | 0,05 | hellbraunrot | bd. Streifen deutlich |
| 5 | 1,25 | 4,5 | 50 | 0,15 | 0,05 | hellgelbrötlich | nur Streifen in Gelb sichtbar |
| 2,5 | 0,625 | 4,4 | 47 | 0,15 | 0,05 | weinfarben | keine Streifen sichtbar |

Das Phenol bietet vor dem Resorcin keinen Vorteil. Ein Phenolpräparat zeigte nach 5 Tagen kein Hchg-Spektrum mehr, während bei einem Vergleichspräparat mit Resorcin die Absorptionsstreifen noch deutlich zu sehen waren. Phenol besitzt einen unangenehmen Geruch und verhält sich physikalisch sonst genau wie das Resorcin, das geruchlos ist.

Andere Lösungsmittel. Die Versuche, anstelle von Pyridin ein anderes Lösungsmittel zu verwenden, zeigten, daß das Pyridin den anderen überlegen ist. Nachfolgend werden die Tabellen aufgeführt, die mit Aethyl- und Methylalkohol als Lösungsmittel anstelle von Pyridin erhalten wurden.

**Tabelle II. (Aethylalkohol).**

| Blutmenge fr. $mm^3$ | tr. mg | Röhrchen mm∅ | Resorcin mg | Pyridin ccm | Hydraz. hydrat ccm | Farbe d. Lös. | Spektrum; Streifen im Gelb und Grün |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 5 | 4,6 | 49 | 0,15 | 0,05 | himbeerrot | bd. Streifen scharf |
| 10 | 2,5 | 4,6 | 48 | 0,15 | 0,05 | braunrot | bd. Streifen angedeutet |
| 5 | 1,25 | 4,7 | 48 | 0,15 | 0,05 | hellbräunlich | keine Streifen sichtbar |
| 2,5 | 0,625 | 4,9 | 49 | 0,15 | 0,05 | hellbraunrot | keine Streifen sichtbar |

**Tabelle III. (Methylalkohol).**

| Blutmenge fr. $mm^3$ | tr. mg | Röhrchen mm∅ | Resorcin mg | Pyridin ccm | Hydraz. hydrat ccm | Farbe d. Lös. | Spektrum; Streifen im Gelb und Grün |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 5 | 4,5 | 48 | 0,15 | 0,05 | rotbraunrosa | bd. Streifen deutlich |
| 10 | 2,5 | 4,5 | 48 | 0,15 | 0,05 | hellbraunrot | bd. Streifen verwaschen |
| 5 | 1,25 | 4,7 | 47 | 0,15 | 0,05 | hellbräunlich | keine Streifen |
| 2,5 | 0,625 | 4,8 | 47 | 0,15 | 0,05 | lachsfarben | keine Streifen |

Amylalkohol und Chloroform als Lösungsmittel ergaben kein Spektrum.

Die ersten Versuche wurden ohne Rücksicht auf die Frage, ob sich die Angaben Nippes auf frisches oder trocknes Blut beziehen, angestellt und zwar mit frischem Blut, das bei Ausführung der Versuche bereits eingetrocknet war, bzgl. der zuzufügenden

Menge Resorcin aber noch als frisches, feuchtes Blut angesehen wurde. Wenn man bedenkt, daß Trockenblut nur etwa den vierten Teil des Gewichts von feuchtem besitzt, ist die angewandte Menge Resorcin (48 mg), besonders bei den kleineren Blutmengen, zu hoch. Die Lösungen ergaben dann infolge mangelnder Konzentration keine Absorptionsstreifen. Bei den späteren Versuchen wurde das Trockengewicht des Blutes zur Grundlage der Resorcineinwage benutzt und weniger Resorcin, etwa das 10-fache des Gewichts des trockenen Blutes, angewendet. Die unterste Grenze des Blutnachweises ließ sich dann auch bis 1,5 mm³ Blut oder 0,375 mg trocknes Blut herabdrücken. Auch diese Versuche wurden mit dem auf den Objektträgern eingetrockneten, abgemessenen Blut angestellt.

Veränderung der Resorcinmenge (Tab. IV.). Bei einer gleichen Blutmenge von 0,6 mg trockne Substanz, entsprechend 2,5 mm³ Frischblut, wurden, von 50 mg Resorcin beginnend, fallende Mengen Resorcin bei gleichbleibender Hydrazinhydrat- und Pyridinmenge gegeben. Der mengenmäßige Einfluß des Resorcins läßt sich aus der Tabelle IV deutlich ersehen.

**Tabelle IV.**

| Blutmenge fr. mm³ | tr. mg | Röhrchen mm∅ | Resorcin mg | Pyridin ccm | Hydraz. hydrat ccm | Farbe d. Lös. | Spektrum; Streifen im Gelb und Grün |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,5 | 0,6 | 4,7 | 50 | 0,15 | 0,05 | hellgelb | keine Streifen |
| 2,5 | 0,6 | 4,6 | 40 | 0,15 | 0,05 | hellgelbbräunlich | keine Streifen |
| 2,5 | 0,6 | 4,8 | 30 | 0,15 | 0,05 | gelbrötlich | keine Streifen |
| 2,5 | 0,6 | 4,6 | 20 | 0,15 | 0,05 | hellrotbraun | Streifen im Gelb angedeutet |
| 2,5 | 0,6 | 4,5 | 10 | 0,15 | 0,05 | rotbraun | bd. Streifen deutlich |

Veränderung der Pyridinmenge. (Tab. V.). Der Einfluß der Pyridinmenge auf das Spektrum geht aus den in folgender Tabelle zusammengestellten Versuchen hervor. Es wurden in allen Versuchen bei gleichbleibender Menge Trockenblut (0,6 mg), gleichbleibender Menge Resorcin (10 mg) und gleichbleibender Hydrazinmenge (0,05 cm³) nur die Menge des Pyridins verändert.

## Tabelle V.

| Blutmenge fr. $mm^3$ | tr. mg | Röhrchen mm∅ | Resorcin mg | Pyridin ccm | Hydraz. hydrat ccm | Farbe d. Lös. | Spektrum; Streifen im Gelb und Grün |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,5 | 0,6 | 4,7 | 10 | 0,35 | 0,05 | hellgelblich | keine Streifen |
| 2,5 | 0,6 | 4,5 | 10 | 0,30 | 0,05 | weinfarben | Streifen im Gelb schwach angedeutet |
| 2,5 | 0,6 | 4,5 | 10 | 0,15 | 0,05 | bräunlichgelb | Streifen im Gelb angedeutet |
| 2,5 | 0,6 | 4,6 | 10 | 0,20 | 0,05 | kognakfarben | bd. Streifen sichtbar |
| 2,5 | 0,6 | 4,8 | 10 | 0,15 | 0,05 | hellrotbraun | bd. Streifen deutlich |
| 2,5 | 0,6 | 4,5 | 10 | 0,10 | 0,05 | rotbraun | bd. Streifen deutlich |
| 2,5 | 0,6 | 4,7 | 10 | 0,05 | 0,05 | dunkelrotbraun | bd. Streifen scharf |

Wie man sieht, wirkt das Pyridin deutlich auf das Spektrum ein. Je mehr Pyridin, umso schwächer die Konzentration des Blutfarbstoffs in der Lösung, umso ungünstiger für die Sichtbarkeit des Spektrums. Nach unseren Erfahrungen, die aus den hier geschilderten Versuchen hervorgehen, wird der Blutnachweis mit der Resorcinschmelze am zweckmäßigsten in folgender Art ausgeführt: Zu der abgeschabten Blutspur nimmt man gerade soviel Resorcin, daß das Blutschüppchen und das Resorcin nach dem Schmelzen eine kleine Tropfen ergeben. Man muß dabei sehr vorsichtig mit einer Sparflamme erwärmen, damit nicht die Blutspur vor dem Schmelzen des Resorcins verbrennt und am Reagensglasende festhaftet. Es genügt soweit zu erwärmen, daß der gebildete Tropfen etwas an der Glaswand in die Höhe steigt, d. h. bis zum beginnenden Sieden. Danach läßt man etwas abkühlen, jedoch nicht bis zur Kristallisation des Resorcins, und gibt einen Tropfen Hydrazinhydrat zu. Jetzt wird dieses Gemisch mit 1—3 Tropfen Pyridin aufgenommen. Wird die Flüssigkeit trübe, d. h. ist Resorcin auskristallisiert, dann kann man wieder etwas erwärmen. Nimmt man die niedrigste Pyridinmenge, nämlich einen Tropfen, so hat man insgesamt drei Tropfen Untersuchungsflüssigkeit. Sie haben in einem Uhlenhutröhrchen von einem Durchmesser von 4,5 mm eine Höhe von etwa 8—9 mm. Diese Höhe genügt, um die zu untersuchende Flüssigkeit in den Strahlengang zwischen Lichtquelle und Spektrum einzuschalten.

Versuche ohne Resorcin. Um festzustellen, ob es von Nachteil ist, wenn man das Resorcin wegläßt, wurden die Versuche der Tabelle I ohne Resorcin wiederholt und als Tabelle VI aufgezeichnet.

**Tabelle VI.**

| Blutmenge fr. mm³ | tr. mg | Röhrchen mm∅ | Resorcin mg | Pyridin ccm | Hydraz. hydrat ccm | Farbe d. Lös. | Spektrum; Streifen im Gelb und Grün |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 5 | 4,8 | 0 | 0,15 | 0,05 | braunrot | bd. Streifen scharf |
| 10 | 2,5 | 4,6 | 0 | 0,15 | 0,05 | hellbraunrot | bd. Streifen deutlich |
| 5 | 1,25 | 4,7 | 0 | 0,15 | 0,05 | hellbraun | bd. Streifen noch sichtbar |
| 2,5 | 0,625 | 4,7 | 0 | 0,15 | 0,05 | hellgelblich | keine Streifen |

Die Versuche zeigten, daß man ohne Resorcin die gleichen Ergebnisse erhält wie mit Resorcin. Bei kleinen Mengen ist Resorcinzusatz sogar von Nachteil, weil es die Konzentration der Lösung erniedrigt. Bei den folgenden Versuchen (Tab. VII) wurden noch kleinere Mengen Blut und außerdem entsprechend weniger Pyridin verwandt.

**Tabelle VII.**

| Blutmenge fr. mm³ | tr. mg | Röhrchen mm∅ | Resorcin mg | Pyridin ccm | Hydraz. hydrat ccm | Farbe d. Lös. | Spektrum; Streifen im Gelb und Grün |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,5 | 0,625 | 4,7 | 0 | 0,1 | 0,05 | bräunlich | bd. Streifen deutlich |
| 1,5 | 0,375 | 4,7 | 0 | 0,03 | 0,05 | bräunlichgelb | bd. Streifen verwaschen |
| 0,6 | 0,150 | 4,8 | 0 | 0,02 | 0,05 | hellgelblich | Streifen im Gelb angedeutet |

## Versuche an altem Blut mit der Nippe'schen Methode.

A. Im gewöhnlichen Spektroskop.

1. Blut an Kiefernholz. Blut wurde auf Kiefernholz getropft und 5 Monate (Sommer und Herbst), vor Licht und Regen geschützt, im Freien aufbewahrt. Die Blutspur war als dunkelrostbrauner Fleck gut zu erkennen. 4 mg und 2 mg abgeschabte Spur

(mit eingerechnet das Gewicht der Holzteilchen) ergaben im Uhlenhutröhrchen ein deutliches Hchg-Spektrum. Dagegen nicht 0,75 mg.

2. Blut auf Leinen, das 5 Monate (Sommer und Herbst), vor Licht und Regen geschützt, im Freien aufbewahrt wurde. Ein in Fäserchen zerzupftes Teilchen im Uhlenhutröhrchen ergab deutliche Absorptionsstreifen (Hchg-Spektrum).

2a. Blut auf Leinen, das 5 Monate (Sommer und Herbst), vor Licht und Regen geschützt, im Freien aufbewahrt und dann nach 4 Wochen (November) der Witterung ausgesetzt wurde. Einige Fädchen, zerzupft, ergaben ein deutliches Hchg-Spektrum.

2b. Blut auf Leinen, das 5 Monate (Sommer und Herbst) vergraben war. In Aqua dest. ausgewaschen. Eingedampfter Rückstand ergab gut sichtbare Streifen im Gelb und Grün.

3. Blut auf Schirmkunstseide, die 5 Monate (Sommer und Herbst) vergraben war. Ausgewaschen in Aqua dest. Eingedampfter Rückstand ergab im Spektroskop das Hchg-Spektrum.

4. Blut auf Sackleinen, das 5 Monate (Sommer und Herbst), vor Licht und Regen geschützt, im Freien lag. Einige zerzupfte Fäserchen ergaben ein scharfes Hchg-Spektrum.

5. Blut auf Mörtel, der 5 Wochen (Oktober und November) der Witterung ausgesetzt war. Die Blutspur war als dunkler Fleck zu erkennen. Wenige abgeschabte Teilchen im Uhlenhutröhrchen zeigten deutliche Streifen im Gelb und Grün.

6. Blut auf Papier, das 5 Wochen (Oktober und November) der Witterung ausgesetzt war, meistens dem Regen. Es zeigten sich keine Absorptionsstreifen.

7. Blut auf Rasierklinge, die 5 Wochen (Oktober und November) der Witterung, meist Regen, ausgesetzt war. Es wurde kein Spektrum erhalten.

8. Blut auf Weißblech, das 5 Monate (Sommer und Herbst) vergraben lag. Die Blutspur war sehr stark angerostet. Es ergab sich kein Spektrum.

Versuche bezüglich der Extraktionsmittel.

Je eine kleine Blutspur auf Sackleinen, die ein halbes Jahr (Sommer und Herbst) vor Witterung geschützt aufbewahrt worden war, wurde auf einem Uhrglas mit a) Eisessig, b) konz. Schwefelsäure, c) n/10 Natronlauge, d) Pyridin und e) Aqua dest. aufgenommen, 12 Stunden darin verwahrt und der Rückstand des Extrakts nach den Angaben von Nippe behandelt.

Eisessig war das beste Extraktionsmittel und ergab das schärfste Hchg-Spektrum.

Da mit der Natronlauge auch Eiweißsubstanzen in Lösung gingen, die trübe waren, erwies sie sich als ungeeignet. Durch Zentrifugieren konnten die Verunreinigungen leicht entfernt werden; die überstehende Lösung war klar, ergab jedoch nur ganz schwache Streifen des Hchg-Spektrums.

Salzsäure hinterließ einen geringen Rückstand, der nicht das Hchg-Spektrum, sondern das Hämatoporphyrinspektrum mit zwei Streifen im Orange und Gelbgrün ergab.

Der mit Pyridin erhaltene Rückstand zeigte gut sichtbar die Absorptionsstreifen des Hchg.

Aqua dest. ist besonders für ältere Flecke zu schwach. Es hinterließ einen geringen Rückstand, der ein schwaches Hchg-Spektrum zeigte.

Blutfleck in Baumwollstoff, der 5 Monate (Sommer und Herbst) vergraben war. Teile des herausgeschnittenen Flecks wurden 12 Stunden mit Pyridin bzw. Eisessig versetzt. Beidesmal ergab sich ein deutliches Hchg-Spektrum; bei der mit Eisessig versetzten Spur war es etwas schärfer.

Bei allen bisherigen Versuchen wurde der Blutnachweis spektroskopisch geführt. Sie hatten lediglich den Zweck, den Nippeschen Nachweis zu reproduzieren und zu überprüfen.

B. Im Mikrospektroskop.

Verwendet man nach Nippes Angaben zum mikrospektroskopischen Nachweis ein Uhlenhutröhrchen, dann läßt sich der Nachweis kaum führen. Man kann das Röhrchen nur schlecht unter das Mikroskop bringen. Auch wenn das gelingt, stört es den Strahlengang infolge seiner Rundung zu sehr. Praktisch ist es leichter, wenn man die Lösungen in einem hohl geschliffenen Objektträger unter das Mikroskop bringt. Aber auch dabei erhält man kein Spektrum. Die Schichtdicke der Lösung ist zu dünn, bzw. ist der Blutfarbstoff zu wenig konzentriert. Am besten verfährt man in Art der Leers'schen Hämochromogenprobe: Man legt das verdächtige Partikelchen (etwa einen Gewebsfaden aus einem befleckten Tuch oder ein Schüppchen) auf einen Objektträger. Mit sehr wenig Resorcin wird das Partikelchen vorsichtig über der Gasflamme bis zur klaren Schmelze erhitzt. Dann gibt man einen Tropfen Hydrazinhydrat und 1—2 Tropfen Pyridin

hinzu und bringt es unter das Mikroskop, welches man vorher eingestellt hatte. Man wird immer da, wo Blut vorhanden ist, ein deutliches Hchg-Spektrum erhalten.

Die ersten mikrosprektroskopischen Versuche zeigten, daß sich hier das Resorcin noch nachteiliger auswirkt als bei dem makrospektroskopischen Nachweis. Da der Objektträger rasch erkaltet und außerdem das kalte Hyrazinhydrat hinzugegeben wird, in dem sich das Resorcin nicht löst, fällt letzteres alsbald kristallinisch aus und stört erheblich den Strahlengang des einfallenden Lichtes, indem es sich wie ein Schleier über das zu untersuchende Material legt. Infolgedessen erhält man stets ein verschwommeneres Spektrum als ohne Resorcin. Um diesen Nachteil auszuschalten, müßte man sich eines heizbaren Objekttisches bedienen.

1. a) Blutschüppchen von frischem, eingetrockneten Blut. Nachweis geführt mit der L e e r s'schen Hämochromogenprobe. Deutliches Hchg-Spektrum.

b) Blutschüppchen von frischem, eingetrockneten Blut. Nachweis geführt mit der Probe nach N i p p e ergab ein gleich gutes Spektrum wie oben. Bei älteren Spuren zeigte es sich, daß der Nachweis mit der Resorcinschmelze schneller geführt werden kann. Das Resorcin unterstützt wohl das Pyridin in seiner Aufgabe, Blutfarbstoff zu entziehen, und beschleunigt dadurch den Vorgang.

2. Faden aus einem Blutfleck auf Leinen, das 5 Monate (Sommer und Herbst) vergraben lag.

a) Hchg-Probe: zuerst negatives Ergebnis. Nach 15 Minuten zeigten sich schwache Absorptionsstreifen.

b) Resorcinschmelze: nach 10 Minuten ergab sich ein deutliches Hchg-Spektrum. Hierbei störte jedoch die rasch einsetzende Kristallisation des Resorcins.

Mikrospektroskopische Versuche an altem Blut.

Die Objekte, mit denen die Versuche geführt wurden, lagen 5 Monate (Sommer und Herbst), vor Licht und Regen geschützt, im Freien und waren dann 5 Wochen (Oktober und November) fast ständigem Regen ausgesetzt.

1. Blutfleck auf Leinen. Ein kleiner Faden ergab scharfe Absorptionsstreifen.

2. Sackleinen. Ein Faden zeigte ein deutliches Hchg-Spektrum.

3. Baumwolle. Ein Fädchen ergab die Absorptionsstreifen des Hämochromogens.

4. Papier. Kein Spektrum.

5. Rasierklinge. Abgeschabte Teilchen ergaben kein Spektrum. Der Rost wirkte störend.

6. Schwarze Schirmseide. Keine Absorptionsstreifen.

7. Tannenholz. Abgeschabte Partikelchen ergaben ein schönes Hchg-Spektrum.

Es wurde untersucht, ob durch Extraktion mit Eisessig bessere Resultate zu erreichen wären. Leinen, Sackleinen, Baumwollstoff, Papier wurden 24 Stunden der Wirkung des Eisessigs ausgesetzt. Von den mikrospektroskopisch untersuchten Rückständen zeigte keiner ein Spektrum.

Ein Stück Gußeisen wurde mit Blut versehen. Es war 10 Wochen (November, Dezember und Januar) der Witterung, besonders dem Regen, ausgesetzt und war stark verrostet. Abgeschabte Teilchen ergaben deutliche Schattenbänder im Gelb und Grün. Nach 2 Stunden waren sie geschwunden. Benzidin ergab ebenfalls eine schwach positive Reaktion. Auch mit Wasserstoffsuperoxyd (30%ig) war an einigen Partikelchen unter dem Mikroskop ein Aufschäumen zu beobachten. Der Blutnachweis gelang also einwandfrei, trotz der langen Einwirkung von Regen und trotz des Rostes. Es kommt hierbei offenbar darauf an, ob das Blut, solange es noch ziemlich frisch war, der Witterung ausgesetzt wurde, oder ob es sich vorher bereits einige Zeit auf dem Gegenstand befand. Je frischer das Blut ist, wenn es der Witterung ausgesetzt wird, umsomehr kann diese ihre zerstörende Wirkung ausüben, und umso schwerer ist das Blut nach einer gewissen Zeit nachzuweisen. Es kommt also weniger auf das Alter der Spur an, als auf die Art und die zeitlichen Verhältnisse des Witterungseinflusses. Das wurde durch folgende Versuche erhärtet:

a) Eine Rasierklinge wurde mit Blut versehen und sofort der Witterung ausgesetzt. Die ersten 2 Tage nur dem Licht, dann 4 Wochen dem Regen. Abgeschabte Teilchen ergaben kein Spektrum.

b) Hufeisen, mit Blut versehen, lag die ersten 10 Tage vor Witterungseinflüssen geschützt. Dann war es 8 Tage im Freien dem Licht ausgesetzt. Der Blutnachweis gelang ohne weiteres. Dann lag es 24 Stunden von Schnee bedeckt. Während vorher von Rost nichts zu sehen war, befanden sich jetzt zahlreiche kleine Rostinseln auf dem blutbefleckten Teil des Eisens. Der geführte Nachweis ergab ein scharfes Hchg-Spektrum. Dann lag es weitere 5 Tage im Schnee. Die Blutspuren waren im Rost als dunkelbraune Stellen zu erkennen. Auch jetzt ergab die Probe nach Nippe deutliche Absorptionsstreifen im Gelb und Grün. Nach 24 Stunden wurden alle Hufeisenpräparate nochmals mikrospektroskopisch

untersucht, zeigten aber kein Spektrum mehr im Gegensatz zu allen nicht von Metallgegenständen herrührenden Präparaten, bei denen noch nach einigen Tagen ein, wenn auch verschwommenes, Hchg-Spektrum zu erhalten war. Der Rost (Eisenoxydhydrat) dürfte bei den Metallpräparaten Schuld an dem negativen Ausfall nach 24 Stunden haben.

Eine Kachel, mit Blut versehen, lag erst einige Tage vor Witterung geschützt und war dann 4 Wochen dem Regen ausgesetzt. Einige Schüppchen ergaben deutlich die Absorptionsstreifen des Hämochromogens.

**Versuche mit Blutspuren an alten Asservaten.**

Es handelte sich um alte Messer aus der Sammlung des Berliner Instituts. Die Spuren waren zum Teil noch gut erhalten. Die Versuche wurden mit und ohne Resorcin ausgeführt, um festzustellen, ob Resorcin vielleicht bei altem Blut von Vorteil wäre. Jedoch auch hier kann auf das Resorcin verzichtet werden. Bei einigen Versuchen erschien zwar das Spektrum schneller, aber die Kristallisation störte doch sehr.

1. Blut an einem Küchenmesser. Die Spuren waren 13 Jahre alt. Der N i p p e' sche Versuch ergab ein deutliches Hchg-Spektrum.

2. Blut an einem Rasiermesser. Die Spuren waren 38 Jahre alt. Nach N i p p e (mit und ohne Resorcin) zeigten sich beidemal gleich gut, die Absorptionsstreifen des Hchg im Gelb und Grün. Ohne Erwärmen ergab sich ein viel weniger scharfes Spektrum. Beobachtete man unter dem Mikroskop die Umwandlung des Hämatins in das Hämochromogen am Rande eines Partikelchens, so konnte man feststellen, daß der Umschlag von der dunkelroten Farbe des Hämatins in die hellkirschrote des Hämachromogens sich schneller bei den Präparaten vollzog, die mit Hydrazinhydrat und Pyridin erwärmt wurden, als bei dem, das, ohne zu erwärmen, behandelt war.

3. Blut an einem Rasiermesser. Die Spuren waren 41 Jahre alt. Nach N i p p e (mit und ohne Resorcin) ergab sich ein gleich scharfes Spektrum.

4. Blut an einem Küchenmesser. Die Spuren befanden sich seit 51 Jahren daran. Es zeigte sich bei der N i p p e' schen Probe ein deutliches Hchg-Spektrum. Mit Wasserstoffsuperoxyd (30%ig) ließ sich bei Schüppchen von dieser Spur an einer Stelle ein deutliches Aufschäumen erkennen. Teilchen, die nur mit Hydrazinhydrat

und Pyridin, ohne zu erwärmen, behandelt waren, zeigten viel weniger scharfe Schattenbänder.

5. Blut an einem Rasiermesser. Die Spuren waren 56 Jahre alt. Nach den Angaben von Nippe behandelt, ergaben die Spuren scharfe Absorptionsstreifen des Hchg.

6. Spuren an einem Küchenmesser. Die Spur, die sich seit 60 Jahren daran befand, war sehr dünn und innig mit der Unterlage verbunden. Nach Nippe (mit und ohne Resorcin) zeigte sich an einer Stelle ein schwaches Hchg-Spektrum. Bei Verwendung von Resorcin waren die Schattenbänder etwas deutlicher. Der Nachweis gelingt bei den alten Spuren umso schwerer, je dünner die Blutschicht auf dem Messer ist. Das Blut kann dann leicht mit der obersten oxydierten Metallschicht schwerlösliche Verbindungen eingehen.

### Untersuchungen mit erhitztem Blut.

Um zu untersuchen, ob die Temperatur, bei der das Trockenblut aufbewahrt wurde, einen Einfluß hat auf die Nachweisbarkeit nach der von Nippe angegebenen Ausführung, wurden Blutschüppchen von frischem, eingetrocknetem Blut in 6 verschiedene Uhlenhutröhrchen so gebracht, daß sie den Boden des Gläschens gut bedeckten. Dann wurden sie in einem Schmelzpunktbestimmungsapparat trocken erhitzt, indem die Röhrchen bis zur Hälfte in Schwefelsäure tauchten, die dann auf die jeweilige Temperatur erhitzt wurde.

1. Bis 100°. Ergebnis: scharfes Hchg-Spektrum.
2. Bis 125°. Ergebnis: scharfes Hchg-Spektrum.
3. Bis 150°. Ergebnis: scharfes Hchg-Spektrum.
4. Bis 175°. Ergebnis: scharfes Hchg-Spektrum.

Bei diesen Versuchen wurden die Blutschüppchen allmählich auf die jeweilige Temperatur erhitzt und dann sofort abkühlen lassen. Bei den nächsten beiden Versuchen wurden die Spuren eine viertel Stunde lang einer Temperatur von 200° bzw. 225° ausgesetzt und dann erst abkühlen lassen.

5. Bis 200°. Ergebnis: scharfes Hchg-Spektrum.
6. Bis 225°. Ergebnis: deutliches Hchg-Spektrum.

Bei allen erhitzten Präparaten zeigte sich bis auf das 6. das Hchg-Spektrum in der angesetzten Lösung noch nach 20 Tagen. Es hatte jedoch deutlich von Tag zu Tag an Intensität abgenommen. Die Schattenbänder des auf 225° erhitzten Blutes waren nach 12 Tagen geschwunden.

Versuche mit erhitztem altem Blut.

Blutspuren von einem Messer, die 60 Jahre daran hafteten, wurden 1/4 Stunde lang auf 200° erhitzt. Die Spuren waren dünn und mit der obersten Metallschicht innig verbunden. Bei Ausführung der N i p p e' schen Probe konnte kein Spektrum erhalten werden. Die Umwandlung des Hämatins in das Hämochromogen hatte sich unter der kurzen Einwirkung des Hydracinhydrats und des Pyridins noch nicht vollzogen. Nach 15 Minuten zeigte sich an einer Stelle ein schwaches Hchg-Spektrum. Nach 48stündiger Einwirkung des farbstoffentziehenden Pyridins war das Spektrum deutlicher geworden. Das Verdunsten des flüchtigen Pyridins wurde dadurch verhindert, daß der Raum unter dem Deckgläschen luftdicht mit Paraffin abgeschlossen wurde. Nach 72 Stunden war das Spektrum noch deutlicher.

## Zusammenfassung.

In den vorliegenden Versuchsreihen wurden Blutproben auf verschiedenartigen Materialien in gestaffeltem Alter verschiedenen Witterungseinflüssen unterworfen. Dann wurde in mehreren Einzelreihen der Blutnachweis mit N i p p e s Angaben versucht unter Variation der Mengenverhältnisse auch mit Änderung der Zusammensetzung der Reagenzien, insbesondere unter Fortlassung des Resorcins. Es ergaben sich folgende wesentliche Befunde:

1. Die kleinste Menge Trockenblut, die im gewöhnlichen Spektroskop noch Schattenbänder ergab, betrug 0,375 mg.

2. Die älteste Spur, die im Mikrospektroskop deutliche Absorptionsstreifen zeigte, war 60 Jahre alt.

3. Das Erwärmen der Spur mit den Reagenzien ist unerläßlich und zwar nicht nur bei älteren Spuren, wie es bereits L e e r s empfohlen hat, sondern überhaupt dann, wenn man den Blutnachweis mit der Hchg-Probe führen will.

4) Das Resorcin scheint zwar den Vorgang der Farbstoffextraktion zu beschleunigen. Auch wurden einige Male schärfere Spektren erzielt. Jedoch überwiegen die nachteiligen Eigenschaften des Resorcins: einmal fällt es nach dem Erkalten aus und stört dadurch das Blickfeld; dann schadet es gelegentlich durch Schwächung der Konzentration der zu untersuchenden Lösung. Man arbeitet daher nach unseren Erfahrungen besser ohne Resorcin.

Am Schlusse meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts für gerichtliche und soziale Medizin an der Universität Berlin, Herrn Professor Dr. med. Müller-Heß, für die liebenswürdige Überlassung des Themas sowie für die Übernahme des Referats und die Durchsicht der Arbeit ergebenst zu danken. Auch den Herren Oberärzten Dr. Hallermann und Dr. Panning, sowie Herrn Dr. Kanitz möchte ich für die hilfsbereite Unterstützung und wohlwollende Förderung meiner Arbeit meinen ergebensten Dank aussprechen.

| | |
|---|---|
| Abderhalden'sches | Handbuch der biol. Arbeitsmethoden S. 181 ff. u. 226 ff. |
| O. u. R. Adler | Ztschr. f. physiol. Chemie **41**, 59 (1904). |
| Ahlemann | Archiv f. Kriminologie **88**, 311 (1928). |
| Alke | Gerichtl. Med. **1**, 52 (1922). |
| Bertrand | zit. n. Bornand. |
| Boas | Zentralblatt f. innere Med. 1906, 601. |
| Bordas | Ann. de Chim. analyt. Appl. 15 (1910). |
| Bornand | Mitt. Lebensmittelunters. **26**, 15—18 (1935). |
| Brüning | Chemiker-Ztg. **21**, 228 (1937). |
| Carpio | Diagnostica e Tecnica Labor **5**, 464—471 (1934). |
| Cevidalli | Arch. di psich. e méd. lég. **26**, 3, 316 (1905). |
| de Dominicis | Berl. kl. Wschr. 1906, 36, 1656. |
| Donogany | Virch. Arch. **148**, 234 u. Budapest 1893 u. Zentralblatt f. Physiolog. **6**, 629 (1893). |
| Fleig | Compt. rend. Hebdom. des seances de la Soc. de Biol. **69**, 192 (1910). |
| Florence | Les taches de sang, leur signification en Medizine judicaire, Paris 1885. |
| Fraenkel | Vierteljschr. f. gerichtl. Med. XXXV, Suppl. Heft 171 (1908). |
| Fuld | Biochem. Zeitschr. **79**, 241, 248, 254. |
| Galli-Valerio | Schweizer Rundschau f. Med. **22**, 19, 217—18 (1922). Ref. Ger. Med. **1**, 784 (1922). |
| Gerlach | ärztl. Sachverst. Zeitung 1911, 13, 268. |
| Gerngroß | Arch. f. Kriminologie **81**, 13 (1927). |
| Guttmann | Med. Terminologie. |
| Hammerl | Vierteljschr. f. gerichtl. Med. **4**, 44 (1892). |
| Hausmann | Biochem. Ztschr. **30**, 277 und 283 (1911). |
| Heller | Vierteljschr. f. gerichtl. Med. **51**, 229 (1916) u. **50**, 37 (1915). |
| v. Hoffmann | Vierteljschr. f. gerichtl. Med. **19**, 89 (1873). |
| Hoffmann-Haberda | Lehrbuch d. gerichtl. Med. S. 537 (Urban u. Schwarzenberg 1927). |
| Hoppe-Seyler | Arch. f. path. Anat. **23**, 446 (1862) u. Ztschr. f. physiolog. Chemie **13**, 477 (1899). |
| Ipsen | Vierteljschr. f. gerichtl. Med. **15**, 127 (1898) u. **20**, 1 (1927). |
| Ito | Gerichtl. Med. **9**, 727 (1927). |
| Katayama | Vierteljschr. f. gerichtl. Med. **49**, 269 (1888). |
| Kerr u. Mason | Brit. med. journ. 3395, 134—136 (1926). Ref. Gerichtl. Med. **9**. 249 (1927). |
| Kratter | Vierteljschr. f. gerichtl. Med. **4**, 62 (1892). |
| Kulikowska | Warszawskie Czasopismo Lekarski Jg. 4, 6, 218—221 u. 7. 267—270 (1927). Ref. Gerichtl.-Med. **11**, 132 (1928). |
| de Laet | Rev. de droit pénal et de criminol. Jg. 4, 1, 32—33 (1924). Ref. Gerichtl. Med. **5486** (1925). |
| Lecha-Marzo | Arch. di psichiat. 1905, 663. |

| | |
|---|---|
| Leers | Die forensische Blutuntersuchung (Springer 1910) S. 17—20, 31 ff, 40 ff, 50 ff, 60 ff, 82, 87. |
| Lehmann | Verh. d. Deutschen physikal. Ges. 1910. |
| Locard | Rev. internat. criminalist. **6**, 90—95 (1934) Ref. Gerichtl. Med. **23**, 343 (1934). |
| Lochte und Danziger | Vierteljschr. f. gerichtl. Med. **59**, 140 (1920). |
| Lochte | Gerichts- und polizeiärztl. Technik S. 183 (Verl. Bergmann 1914). |
| Mahler | Gerichtl. Med. **2**, 671 (1923). |
| Medinger | Gerichtl. Med. 20, 74 (1933). |
| Meixner | Gerichtl. Med. **10**, 253 (1927). |
| Merkel | Festschr. Zangger Tl. 1, 121—127 (1935). |
| Meyer | Münchener med. Wschr. 1903, No. 35. |
| Mulder | zit. n. Leers. |
| Niceforo | Kriminalpolizei u. ihre Hilfswissenschaften S. 243 ff. (Verl. Langenscheidt). |
| Nippe | Dtsch. med. Mchschr. 1912, 2222—2223. |
| Preyer | zit. n. Leers. |
| Puppe | Gerichtl. Med. **1**, 663 (1922). |
| Raitzin | Rev. Assoc. méd. argent. **49**, 1115—1122 (1935). |
| Rojas, Nerio und Carlos Daniel | Ann. de méd. lég. Jg. 7, 2, 84—89 (1927) Ref.: Ger. Med. **10**, 122 (1927). |
| Rose | Vierteljschr. f. gerichtl. Med. 4, 295 (1853). |
| Sarda-Dusser | Obtention des cristeux d'hemine par les iodures et les bromures alcalins. Paris 1908. Maloine. |
| Schaer | Arch. f. Pharm. 1898, 236 u. 571. |
| Schmidt | Gerichtl. Med. **24**, 419 (1935). |
| Schneikert | Kriminalistische Spurensicherung. S. 36 ff. (Verl. Gruyter 1931). |
| Schönbein | Journ. f. prakt. Chemie **89**, 22 (1863). |
| Schumm | Mitt. Hoppe-Seylers Zschr. **176**, 122 (1928); **178**, 1 (1928); **181**, 141 (1929). |
| Schwarz | Gerichtl. Med. **27**, 1 (1937). |
| Schwarzacher | Gerichtl. Med. **15**, 119 (1930) u. Wien, kl. Wschr. 1936, 897—899. |
| Stokes | zit. n. Leers. |
| Straßmann | Lehrbuch d. gerichtl. Med. S. 118 ff. (Verl. Enke 1931). |
| Strzyzowski | bei Dennstedt u. Voigtländer 1906, S. 165. |
| Takayama | Vierteljschr. f. gerichtl. Med. **29**, 2. Suppl. 232 (1905). |
| Teichmann | Zschr. f. ration. Med. **3**, 375 (1853). |
| Tomellini | zit. n. Schwarz. |
| Trasaburo-Araki | Zschr. f. physiolog. Chemie 14, 405 (1890). |
| Volta | Arch. di Antrop. crimin. **53**, 1153—1164 (1933). Ref. Gerichtl. Med. **24**, 473 (1935). |
| derselbe | zit. n. Carpio. |
| Wachholz | Vierteljschr. f. gerichtl. Med. **22**, 227 (1901). |
| Ziemke | Vierteljschr. f. gerichtl. Med. **22**, 231 (1901). |

## Lebenslauf.

Am 3. Oktober 1913 wurde ich als Sohn des Lehrers Ph. Wagner und seiner Ehefrau Margarete geb. Specht in Groß-Steinheim am Main geboren. Nach dem Besuch der Grundschule daselbst, der Mittelschule in Hanau und der Gymnasien in Offenbach und Mainz erhielt ich am 16. Februar 1932 das Reifezeugnis des humanistischen Gymnasiums zu Mainz. Ich studierte dann Medizin an den Unversitäten Frankfurt und Berlin. Die ärztliche Vorprüfung bestand ich an der Universität Frankfurt am 2. Aug. 1934. Nach bestandener ärztlicher Vorprüfung trat ich am 1. November 1934 als Freiwilliger in das Heer ein. Kurze Zeit später entschloß ich mich, die Sanitätsoffizierlaufbahn einzuschlagen. Nach sechsmonatlicher Ausbildungszeit wurde ich an die Militärärztliche Akademie in Berlin kommandiert. Von meinem sechsten Semester ab studierte ich an der Universität Berlin. Nach bestandenem Staatsexamen wurde ich an das Standortlazarett Bad Kreuznach versetzt, wo ich zur Zeit auf der inneren Abteilung tätig bin.

PILGER
DRUCK